

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年12月 6日

出願番号

Application Number:

特願2002-355937

[ST.10/C]:

[JP2002-355937]

出願人

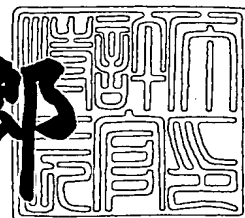
Applicant(s):

川鉄鉱業株式会社

2003年 3月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3017362

1

【弁理士】

【氏名又は名称】 山田 正紀

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006840

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9000423

【包括委任状番号】 9107355

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料、その製造方法及びリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ 系又は $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$ 系成分を主体とするリチウム二次電池用正極材料粉末であって、粒子の内部に酸化物非晶質相が分散して形成されていることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【請求項2】  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ 系又は $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$ 系成分を主体とするリチウム二次電池用正極材料粉末であって、粒子の表面に酸化物非晶質相が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【請求項3】  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ 系又は $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$ 系を主体とするリチウム二次電池用正極材料であって、粒子の内部に酸化物非晶質相が分散して形成されるとともに、粒子の表面に酸化物非晶質相が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【請求項4】 前記酸化物非晶質相の構成成分が、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 及び $\text{Al}$ からなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素の酸化物からなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項5】 全体組成が $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Ba}_d\text{MeO}_x$  で表わされる複合酸化物であることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

但し、

$\text{M} : \text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 及び $\text{Al}$ からなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素

$a / (b + c) : 0.9 \sim 1.1$

$b / (b + c) : 0.5 \sim 0.95$

$c / (b + c) : 0.05 \sim 0.5$

$d / (b + c) : 0.0005 \sim 0.01$

$e / (b + c) : 0.01$ 以下(0を含まない)

$$b + c = 1$$

x は特に定めない

である。

【請求項 6】  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$  系又は  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$  系原料に、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$  及び  $\text{Al}$  からなる群から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素からなり酸化物非晶質相を形成する成分を混合し、これを焼成することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 7】  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$  系又は、 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$  系原料を焼成し、この焼成した粉に、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$  及び  $\text{Al}$  からなる群から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素からなり酸化物非晶質相を形成する成分を加え、再度焼成することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 8】  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$  系又は  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$  系原料に、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$  及び  $\text{Al}$  からなる群から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素からなり酸化物非晶質相を形成する成分を混合し、これを焼成した後、さらに  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$  及び  $\text{Al}$  からなる群から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素からなり酸化物非晶質相を形成する成分を混合して再度焼成することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料からなる正極を備えたことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用正極材料、その製造方法及びリチウム二次電池に関し、さらに詳しくは、 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$  系又は  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$  系の組成を有するリチウム二次電池用正極材料に改善を加えた新規な材料、その製造方法、及びこの新規な材料を用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

近年、リチウム二次電池用正極材料は種々の改善が加えられ、高容量の二次電池用正極材料として  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$  系又は、 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$  系の組成を有する材料がある。

## 【0003】

一例を挙げると、化学式  $\text{Li}_{1-X-a} \text{A}_X \text{Ni}_{1-Y-b} \text{B}_Y \text{O}$  で表される化合物である正極活物質がある。

## 【0004】

但し、A：ストロンチウムもしくはバリウム、又はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの中から選ばれた少なくとも2種のアルカリ土類金属元素

B：Niを除く少なくとも1種の遷移金属元素

X：Aの総モル数を表し、 $0 < X \leq 0.10$

Y：Bの総モル数を表し、 $0 < Y \leq 0.30$

a： $-0.10 \leq a \leq 0.10$

b： $-0.15 \leq b \leq 0.15$

である（例えば、特許文献1参照。）。

## 【0005】

また、化学式  $\text{Li}_{1-X-a} \text{A}_X \text{Ni}_{1-Y-b} \text{B}_Y \text{O}$  で表される化合物からなる正極活物質であり、かつ、該正極活物質が平均粒径  $0.01 \mu\text{m}$  以上、 $5.0 \mu\text{m}$  以下である一次粒子の凝集体である二次粒子を形成しており、該二次粒子の平均粒径が  $5.0 \mu\text{m}$  以上、 $50 \mu\text{m}$  以下である正極活物質がある。

## 【0006】

但し、

A：ストロンチウムまたはバリウム

B：少なくとも1種の遷移金属元素

X：Xはストロンチウムまたはバリウムの総モル数、 $0 < X \leq 0.10$

Y：Ni以外の全遷移金属元素の総モル数  $0 < Y \leq 0.30$

a： $-0.10 \leq a \leq 0.10$

$$b : -0.15 \leq b \leq 0.15$$

である（例えば、特許文献2参照。）。

【0007】

これらの材料は、サイクル特性が、優れているが、熱安定性や容量、レート特性、充放電効率については言及していない。

【0008】

本発明者らは、リチウム二次電池用正極材料について研究を進め、上記技術と同様の  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$  系の技術に対して、Ba量にさらに検討を加え、Ba含有量の狭い範囲において、熱安定性が高く、容量の大きい材料を提案している（例えば、特許文献3参照。）。

【0009】

【特許文献1】

特開平9-17430号公報（第2-8頁）

【特許文献2】

特開平10-79250号公報（第2-7頁）

【特許文献3】

特願2001-173285号出願（第3-11頁）

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記リチウム二次電池用正極材料の特性の改善について鋭意研究を進めた結果、さらに優れた特性を有する材料を開発するに至った。

【0011】

本発明は、このような優れた性能を有する新規なりチウム二次電池用正極材料、その製造方法及びリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1の発明は、 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ 系又は $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$ 系成分を主体とするリチウム二次電池用正極材料粉末であって、粒子の内部に酸化物非晶質相が分散して形成されていることを特徴とするリチウム二次電池

用正極材料である。

【0013】

また、第2の発明は、 $\text{Li-Ni-Co-O}$ 系又は $\text{Li-Ni-Co-Ba-O}$ 系成分を主体とするリチウム二次電池用正極材料粉末であって、粒子の表面に酸化物非晶質相が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料である。

【0014】

また、第3の発明は、 $\text{Li-Ni-Co-O}$ 系又は $\text{Li-Ni-Co-Ba-O}$ 系を主体とするリチウム二次電池用正極材料であって、粒子の内部に酸化物非晶質相が分散して形成されるとともに、粒子の表面に酸化物非晶質相が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料である。

【0015】

前記第1、第2又は第3の発明におけるの酸化物非晶質相の構成成分が、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 及び $\text{Al}$ からなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素の酸化物から構成されていると、容易に酸化物非晶質相を形成させることができ好ましい。

【0016】

さらに、本発明のリチウム二次電池用正極材料を総合すると、全体組成が $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Ba}_d\text{MeO}_x$ で表わされる複合酸化物であることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料である。

但し、

$\text{M} : \text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 及び $\text{Al}$ からなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素

$$a / (b + c) : 0.9 \sim 1.1$$

$$b / (b + c) : 0.5 \sim 0.95$$

$$c / (b + c) : 0.05 \sim 0.5$$

$$d / (b + c) : 0.0005 \sim 0.01$$

$$e / (b + c) : 0.01 \text{ 以下 (0 を含まない)}$$

$$b + c = 1$$

x は特に定めない

である。

【0017】

以上のリチウム二次電池用正極材料は、次の本発明方法によって製造することができる。

【0018】

(1)  $\text{Li-Ni-Co-O}$  系又は、 $\text{Li-Ni-Co-Ba-O}$  系原料に、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$  及び  $\text{Al}$  からなる群から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素からなり酸化物非晶質相を形成する成分を混合し、これを焼成する。このことによって粉末の内部に酸化物非晶質相が分散したリチウム二次電池用正極材料を製造することができる。

【0019】

(2)  $\text{Li-Ni-Co-O}$  系又は、 $\text{Li-Ni-Co-Ba-O}$  系原料を焼成し、この焼成した粉に、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$  及び  $\text{Al}$  からなる群から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素からなり酸化物非晶質相を形成する成分を加え、再度焼成する。このことによって粒子の表面に酸化物非晶質相を有するリチウム二次電池用正極材料を製造することができる。

【0020】

(3)  $\text{Li-Ni-Co-O}$  系又は  $\text{Li-Ni-Co-Ba-O}$  系原料に、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$  及び  $\text{Al}$  からなる群から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素からなり酸化物非晶質相を形成する成分を混合し、これを焼成した後、さらに  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$  及び  $\text{Al}$  からなる群から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素からなり酸化物非晶質相を形成する成分を混合して再度焼成する。このことによって粒子の内部に酸化物非晶質相が分散し、かつ粒子の表面にも酸化物非晶質相を有するリチウム二次電池用正極材料を製造することができる。

【0021】

なお、本発明は、以上のいずれかのリチウム二次電池用正極材料から構成された正極を備えたことを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

【 0 0 2 2 】

【発明の実施の形態】

本発明は、 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ 系又は $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$ 系成分を主体とするリチウム二次電池用正極材料粉末であって、

(A) 粒子の内部に酸化物非晶質相が分散していること

(B) 粒子の表面に酸化物非晶質相が形成されていること

(C) 粒子の内部および粒子の表面に酸化物非晶質相が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料である。

【 0 0 2 3 】

酸化物非晶質相の作用は、必ずしも明らかではないが、酸化物非晶質相は、導電材とのなじみが良く、電解液の浸透性を良くし、放電容量の向上に効果があると思われる。また、充放電操作による $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ 系又は $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$ 系複合酸化物結晶の膨張収縮時でも正極材の崩壊を防ぐことによりサイクル特性の改善が可能となったと考えられる。さらに電極製造工程においてゲル化防止や電極密度の向上にも効果があると思われる。

【 0 0 2 4 】

$\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 及び $\text{Al}$ などの酸化物非晶質生成元素は、必ずしも添加した全量が酸化物非晶質生成物になる必要はなく、その一部は $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ 系または $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$ 系結晶内に混入していても構わない。

【 0 0 2 5 】

酸化物非晶質相の組成としては、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 及び $\text{Al}$ からなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素とする。ガラス相を形成する元素としては、これ以外にもあるが（例えば $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{F}$ など）、上記 $\text{Li} \sim \text{Al}$ から成る群から選ばれた1種又は2種以上を含むものにその他のものが複合されているものも含む。

【 0 0 2 6 】

以下数値限定理由を説明する。

## 【0027】

本発明は、従来から知られている  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$  系又は  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$  系成分を主体とするリチウム二次電池用正極材料粉末に改善を加えたものである。従って基本的には、これらの成分は従来と同様である。

## 【0028】

なお、以下の数値は、本発明のリチウム二次電池用正極材料である複合酸化物の全体組成を  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Ba}_d\text{MeO}_x$  と表わしたときに  $\text{Ni}$  と  $\text{Co}$  の合計が 1 モル（すなわち  $b+c=1$ ）としたときのそれぞれの成分のモル数を表わす。

## 【0029】

$\text{Li}$  は、0.9～1.1 モルとする。 $\text{Li}$  が少ないとリチウム欠損が多い結晶構造となり、容量が低下する。多すぎると水和物や炭酸化物を生成し、電極製造時にゲル化状態となりハンドリング性が劣化するため 0.9～1.1 モルの範囲とする。

## 【0030】

$\text{Co}$  は、二次電池として適正な特性を発揮し、熱安定性を高め、放電容量を増加させるために、 $\text{Co}$  は 0.05～0.5 モルとする。

## 【0031】

$\text{Ba}$  は、熱安定性を向上させるために、0.0005～0.01 モルを含有させる。

## 【0032】

酸化物非晶質相は、0.01 モル以下とする。ただしゼロは含まない。酸化物非晶質相は、導電材とのなじみが良く、電解液の浸透性を良くする。また、充放電操作による  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$  系又は  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$  系複合酸化物結晶の膨張収縮時でも正極材の崩壊を防ぐ。さらに電極製造工程においてゲル化防止や電極密度の向上にも効果があると思われ、0.01 モルより多く添加すると主に放電容量の低下を招くため、0.01 モル以下にするのが望ましい。酸化物非晶質相は原料粉の内部又は表面に存在することが必要である。従ってゼロを含まない。

## 【0033】

本発明の二次電池用材料は、 $\text{Li-Ni-Co-O}$ 系又は、 $\text{Li-Ni-Co-O-Ba-O}$ 系原料に、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 及び $\text{Al}$ からなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素からなり酸化物非晶質相を形成する成分を0.01モル以下の微量を混合し、これを焼成することによって粒子の内部に酸化物非晶質相を有するリチウム二次電池用正極材料製造することができる。生成した酸化物非晶質相は、 $\text{Li-Ni-Co-O}$ 系又は、 $\text{Li-Ni-Co-O-Ba-O}$ 系原料の粒子中に点々と散在している。

## 【0034】

また、 $\text{Li-Ni-Co-O}$ 系又は、 $\text{Li-Ni-Co-O-Ba-O}$ 系原料を焼成して解砕し、この解砕した粉に、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 及び $\text{Al}$ からなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素からなり酸化物非晶質相を形成する成分を0.01モル以下の微量を加え、再度焼成することによって、粒子の表面に酸化物非晶質相が点々と散在して付着しているリチウム二次電池用正極材料を製造することができる。

## 【0035】

次に本発明の実施例について説明する。

## 【0036】

$\text{Ni}$ 源と $\text{Co}$ 源の原料として適する $\text{Ni-Co-(OH)}_2$ は、 $\text{Ni}$ と $\text{Co}$ の合計量に対する $\text{Co}$ の割合がモル比で0.05~0.5に調整する。その製造に当たっては、例えば湿式溶液合成法によって緻密な $\text{Ni-Co-(OH)}_2$ の二次粒子としての粉状物を製造し、その際、平均粒径が $5\sim 20\mu\text{m}$ 、かつタップ密度が $1.8\text{ g/cm}^3$ 以上となるように調整することが望ましい。なお、一般にリチウム複合酸化物を合成する場合には、出発物質である $\text{Ni-Co-(OH)}_2$ の形状や緻密度が反映される。

## 【0037】

$\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 、及び $\text{Al}$ 等の一種以上からなる酸化物非晶質相を形成するための原料は酸化物もしくは焼成により酸化物となるものが適用できる。

## 【0038】

Li、Na、K、Baの硝酸塩は、焼成時において反応性が強く非晶質相の形成を助けることと、酸化力が強いことから、主体のLi-Ni-Co-O系、又はLi-Ni-Co-Ba-O系の正極材として活性な特性を与え易い点で好適であるが、これに限定されるものではない。

## 【0039】

また、Si、Alについては、BET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の非晶質の微粒子が好適であるが、これも限定されるものではない。

## 【0040】

尚、Li、Na、K、Si、Ba、B、P、及びAl等の一種以上からなる酸化物非晶質相は本発明の正極材料粉末として有効に作用するものである。

## 【0041】

この酸化物非晶質相を形成するためには、上記の原料を用いることができるが、一度作製したガラスを粉碎したガラスパウダーを添加することも可能である。

## 【0042】

形成させる酸化物非晶質相の種類により、焼成温度は適宜選択されるが主体としてLi-Ni-Co-O系、又はLi-Ni-Co-Ba-O系の特性を劣化させないように $900^\circ\text{C}$ 以下の酸化雰囲気であることが好ましい。

## 【0043】

## 【実施例】

## (実施例1～10)

原料のNi源とCo源として、それぞれ $\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co})=0.1、0.2、0.3$ のモル比に調整されえた3種のNi-Co-(OH)<sub>2</sub>を湿式溶液合成法によって作製した。

## 【0044】

その他の出発原料は市販の薬品を使用した。それぞれ、

Li源には $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Na源には $\text{NaNO}_3$

K源には $\text{KNO}_3$

Ba源には $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

B 源には  $\text{H}_3\text{BO}_3$

Al 源には  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Si 源には  $\text{SiO}_2$

P 源には  $\text{P}_2\text{O}_5$

を用いた。尚、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$ は非晶質の微粒子を用いた。

#### 【0045】

これらの出発原料を選択し目的の配合組成になる様秤量後、十分に混合し、焼成用の原料とした。焼成は酸素雰囲気で行い、先ず  $400^\circ\text{C}$  で 4 Hr 保持し、主に原料中の水分を除去した後、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$  の昇温速度で表 1 に示す焼成温度と時間を保持し、冷却後、炉内から焼成物を取り出した。

#### 【0046】

取り出した焼成物は解砕し、正極材料粉末を得た。得られた粉末は、レーザー回折法の粒度分布測定と化学分析を行った。粒度分布測定による平均粒径と化学分析値から、 $\text{Ni} + \text{Co} = 1$  に対する各元素のモル比をあわせて表 1 に示す。

#### 【0047】

次に、これらからリチウム二次電池用正極を製作し、後述のように電池特性を評価し、表 2 に示した。

#### 【0048】

(比較例 1 ~ 3)

配合組成の変更以外は原料の種類、焼成を実施例と同様に行った。

#### 【0049】

表 1、表 2 に実施例と同様に成分、電池特性を示した。

#### 【0050】

電池特性の評価方法を以下に示す。

#### 【0051】

実施例、比較例で得られたリチウム二次電池用正極材料粉末 90 質量%とアセチレンブラック 5 質量%およびポリフッ化ピニリデン 5 質量%に N-メチル-2-ピロリドンを添加し、十分混練した後  $20\mu\text{m}$  厚みのアルミニウム集電体にて塗布・乾燥したものをロール型プレスで厚み  $80\mu\text{m}$  になるように加圧し、直径

14 mmに打抜いたものを150℃にて15時間真空乾燥して正極電極とした。負極材料にはリチウム金属シートを用い、セパレーターはポリプロピレン製多孔質膜を用いた。非水電解液にはエチレンカーボネート（EC）／ジメチルカーボネート（DMC）との体積比1：1の混合溶液1リットルに $\text{LiPF}_6$ を1mol溶解したものをを用いた。アルゴン置換したグローブボックス内にて試験セルに組み立てた。1.0 mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度にて3.0～4.2 Vの間で充放電測定を行い、放電容量と充放電効率を求めた。レート特性の測定では、さらに5.0 mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度にて3.0～4.2 Vで充放電測定を行い、次式にて算出した。

【0052】

$$\text{レート特性 (\%)} = \left\{ \left( 5.0 \text{ mA/cm}^2 \text{での放電容量値} \right) / \left( 1.0 \text{ mA/cm}^2 \text{での放電容量値} \right) \right\} \times 100$$

サイクル特性は同様の試験セルに組立て、5.0 mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度にて3.0～4.2 Vの間で充放電測定を繰返し、100サイクルまで測定し次式にて算出した。

【0053】

$$\text{サイクル特性 (\%)} = \left\{ \left( 100 \text{ サイクル目の放電容量値} \right) / \left( 1 \text{ サイクル目の放電容量値} \right) \right\} \times 100$$

釘さし試験用電池は下記のように試作を行った。

【0054】

実施例3で合成したリチウム二次電池用正極材料粉末89質量%とアセチレンブラック4質量%およびポリフッ化ビニリデン5質量%の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドンを添加し十分混練した後、20 μm厚みのアルミニウム集電体にて塗布・乾燥・加圧して作製した。負極はカーボンブラック92質量%、アセチレンブラック3質量%およびポリフッ化ビニリデン5質量%にN-メチル-2-ピロリドンを添加し十分混練した後、14 μm厚みの銅集電体にて塗布・乾燥・加圧して作製した。正極および負極のそれぞれの電極厚みは75 μmおよび100 μmであった。電解液はエチレンカーボネート（EC）／メチルエチルカーボネート（MEC）との体積比1：1の混合溶液1リットルに $\text{LiPF}_6$ を

1 m o l 溶解したもので、セパレーターはポリプロピレン製多孔質膜、アルミニウムラミネート外装缶を用いて 6 0 m m × 3 5 m m × 厚み 4 m m 寸法の角型電池を試作した。1 6 0 m A の電流値で 4 . 2 V まで充電し、同じ電流値にて 3 . 0 V まで放電容量を測定した結果、8 0 0 m A h であった。

## 【 0 0 5 5 】

実施例 6、9、1 1、1 4 および 1 6 と比較例 1 ～ 3 もこれと同方法で各条件で合成したリチウム二次電池用正極材料粉末について電池を作製した。釘さし試験は電池を 1 6 0 m A 電流値で 4 . 2 V まで定電流・定電圧にて 8 時間充電した後、電池の中央部に直径 2 5 m m の釘を 1 5 m m / s e c の速度で貫通させた時の電池の状態を観察した。発煙、発火、破裂がない場合は合格とし、発煙、発火などが認められた場合は不合格とした。

## 【 0 0 5 6 】

## (実施例 1 1 ～ 1 6)

実施例 1 ～ 1 0 で使用した原料及び同様の焼成方法により、初期生成物を得た。その初期生成物に表 3 に示す添加成分を加え、酸素雰囲気での再度焼成を行い、解砕後、正極材料粉末を得た。実施例 1 1、1 3、1 4 および 1 5 は粒子の表面に酸化物非晶質相を形成したものであり、実施例 1 2、1 6 は粒子と表面と内部に酸化物非晶質相を形成したものである。レーザー回折から平均粒径と化学分析からの各元素のモル比を表 3 に示す。また、これらからリチウム二次電池用正極を製作し、電池特性を評価し表 4 に示した。本発明の実施例は放電容量が大きく、充放電効率が高く、レート特性、サイクル特性に優れ、釘さし試験成績も合格である。

## 【 0 0 5 7 】

【表 1】

	焼成温度 (°C)	保持時間 (Hr)	全体組成	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
実施例	1	5	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.007}\text{P}_{0.005}$	7.3
	2	4	$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.005}\text{P}_{0.006}$	7.5
	3	10	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.003}\text{Si}_{0.008}$	6.9
	4	8	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Ba}_{0.007}\text{Si}_{0.009}$	11.1
	5	5	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.004}\text{B}_{0.005}$	7.7
	6	10	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.002}\text{B}_{0.008}$	7.5
	7	6	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Ba}_{0.001}\text{Al}_{0.008}$	11.3
	8	8	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Ba}_{0.005}\text{Al}_{0.006}$	15.3
	9	10	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.003}\text{Na}_{0.004}\text{B}_{0.005}$	8.1
	10	3	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.003}\text{K}_{0.004}\text{Si}_{0.005}$	7.9
比較例	1	10	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Ba}_{0.001}$	11.1
	2	5	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$	7.5
	3	8	$\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Ba}_{0.02}$	14.9

【0058】

【表 2】

	全 体 組 成	初期放電容量 (mAh/g)	初期充放電効率 (%)	レート特性 (%)	サイクル特性 (%)	釘し試験
1	Li <sub>1.05</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.007</sub> Po <sub>0.005</sub>	187	91.6	89.2	93.7	-
2	Li <sub>1.09</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.005</sub> Po <sub>0.006</sub>	188	91.1	89.4	94.2	-
3	Li <sub>1.01</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.003</sub> Si <sub>0.008</sub>	189	90.6	89.7	92.8	合格
4	Li <sub>1.08</sub> Ni <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> Ba <sub>0.007</sub> Si <sub>0.009</sub>	187	91.2	88.7	94.5	-
5	Li <sub>1.07</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.004</sub> Bo <sub>0.005</sub>	186	91.3	89.6	94.3	-
6	Li <sub>1.06</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.002</sub> Bo <sub>0.008</sub>	188	92.3	89.7	93.5	合格
7	Li <sub>1.02</sub> Ni <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> Ba <sub>0.001</sub> Al <sub>0.008</sub>	188	91.2	89.9	93.7	-
8	Li <sub>1.03</sub> Ni <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> Ba <sub>0.005</sub> Al <sub>0.006</sub>	187	91.4	89.7	94.1	-
9	Li <sub>1.05</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.003</sub> Na <sub>0.004</sub> Bo <sub>0.005</sub>	186	90.2	88.8	94.9	合格
10	Li <sub>1.05</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.003</sub> Ko <sub>0.004</sub> Si <sub>0.005</sub>	188	90.9	88.7	93.4	-
1	Li <sub>1.02</sub> Ni <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> Ba <sub>0.001</sub>	180	86.5	84.2	91.5	合格
2	Li <sub>1.02</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub>	188	83.5	81.5	80.7	不合格
3	Li <sub>0.98</sub> Ni <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> Ba <sub>0.02</sub>	160	84.2	82.8	82.7	不合格

実施例

比較例

【0059】

【表3】

	初期焼成			再焼成		最終生成物	
	配合組成	焼成温度 (°C)	保持時間 (Hr)	添加成分	焼成温度 (°C)	保持時間 (Hr)	全体組成
11	Li-Ni-Co-O	800	5	LiNO <sub>3</sub> , Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	600	3	Li <sub>1.06</sub> Ni <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> Ba <sub>0.003</sub> Po <sub>0.007</sub>
12	Li-Ni-Co-Ba-Si-O	775	4	SiO <sub>2</sub>	500	2	Li <sub>1.05</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.002</sub> Si <sub>0.005</sub>
13	Li-Ni-Co-Ba-O	725	10	LiNO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	600	5	Li <sub>1.04</sub> Ni <sub>0.9</sub> Co <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.003</sub> Bo <sub>0.009</sub>
14	Li-Ni-Co-Ba-O	750	8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	2	Li <sub>1.08</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.003</sub> Al <sub>0.007</sub>
15	Li-Ni-Co-Ba-O	800	5	NaNO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	650	2	Li <sub>1.01</sub> Ni <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> Ba <sub>0.004</sub> Na <sub>0.004</sub> Bo <sub>0.005</sub>
16	Li-Ni-Co-Ba-K-Si-O	775	10	LiNO <sub>3</sub> , Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , KNO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	775	1	Li <sub>1.04</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.004</sub> K <sub>0.004</sub> Si <sub>0.003</sub>
実施例							
							平均粒径 (μm)
							11.3
							7.2
							7.1
							7.4
							15.1
							7.2

【0060】

【表 4】

	全 体 組 成	初期放電容量 (mAh/g)	初期充放電効 率 (%)	レート特性 (%)	サイクル特性 (%)	釘さし試験
11	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Ba}_{0.003}\text{Po}_{0.007}$	191	92.0	89.2	92.4	合格
12	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.002}\text{Si}_{0.005}$	193	90.7	89.6	94.2	-
13	$\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.003}\text{Bo}_{0.009}$	190	90.7	89.4	92.6	-
14	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.003}\text{Al}_{0.007}$	190	91.5	88.7	92.5	合格
15	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Ba}_{0.004}\text{Na}_{0.004}\text{Bo}_{0.005}$	190	91.0	89.5	92.7	-
16	$\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.004}\text{K}_{0.004}\text{Si}_{0.003}$	192	90.8	89.2	93.8	合格

実施例

【0061】

【発明の効果】

本発明によれば、安全性が高く容量が大きく、サイクル特性に優れ、充放電効率の高いリチウム二次電池用正極材料を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安全性が高く容量が大きく、サイクル特性に優れ、充放電効率の高いリチウム二次電池用正極材料を提供する。

【解決手段】  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ 系又は $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{Ba}-\text{O}$ 系成分を主体とするリチウム二次電池用正極材料粉末であって、粒子中に酸化物非晶質が混合されているか、又は粒子の表面に酸化物非晶質が形成されているリチウム二次電池用正極材料である。

【選択図】 図なし

職権訂正履歴（職権訂正）

特許出願の番号	特願2002-355937
受付番号	50201854747
書類名	特許願
担当官	藤居 建次 1409
作成日	平成14年12月10日

<訂正内容1>

訂正ドキュメント

明細書

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

【講求項3】を訂正します。

訂正前内容

【講求項3】 Li-Ni-Co-O系又はLi-Ni-Co-Ba-O系

訂正後内容

【請求項3】 Li-Ni-Co-O系又はLi-Ni-Co-Ba-O系

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000200301]

1. 変更年月日	1998年12月25日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都台東区蔵前2丁目17番4号
氏 名	川鉄鉱業株式会社